

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①⑪ N° de publication :

2 841 233

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national :

02 07785

⑤① Int Cl⁷ : C 01 B 31/02, D 01 F 9/127, 9/133

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 24.06.02.

③⑦ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 26.12.03 Bulletin 03/52.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥⑦ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATO-
MIQUE Etablissement de caractère scientifique techni-
que et industriel — FR.

⑦② Inventeur(s) : MAYNE MARTINE, PORTERAT DOMI-
NIQUE et SCHUSTER FREDERIC.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : BREVATOME.

⑤④ PROCÉDE ET DISPOSITIF DE DEPOT PAR PYROLYSE DE NANOTUBES DE CARBONE.

⑤⑦ Procédé de préparation de nanotubes de carbone, par
pyrolyse dans une enceinte de réaction d'un liquide conte-
nant au moins un hydrocarbure liquide précurseur de carbo-
ne et, éventuellement, au moins un composé de métal
précurseur d'un métal catalyseur, dans lequel ledit liquide
sous pression, est mis sous la forme de particules liquides
finement divisées, telles que des gouttelettes, par un systè-
me d'injection périodique et les particules finement divisées,
telles que des gouttelettes, ainsi formées, sont véhiculées
par un courant de gaz vecteur et introduites dans l'enceinte
de réaction, où sont réalisés le dépôt et la croissance des
nanotubes de carbone.

Dispositif pour la mise en oeuvre de ce procédé.

BEST AVAILABLE COPY



PROCEDE ET DISPOSITIF DE DEPOT PAR PYROLYSE
DE NANOTUBES DE CARBONE

DESCRIPTION

5

La présente invention concerne un procédé ainsi qu'un dispositif de dépôt par pyrolyse, plus précisément par pyrolyse d'un liquide contenant au moins un hydrocarbure liquide et éventuellement un
10 précurseur de métal.

Le domaine technique de l'invention peut être défini, de manière générale, comme celui du dépôt, de la préparation, de nanotubes de carbone, préférentiellement multi-feuillets et le plus souvent
15 alignés les uns par rapport aux autres.

Rappelons, tout d'abord, que l'on définit un nanotube de carbone comme l'enroulement concentrique d'une ou de plusieurs couches de graphène (pavages d'hexagones de carbone). On parlera de SWNT (ou Single
20 Wall Nanotube, en anglais), lorsqu'il s'agit d'une seule couche, et de MWNT (Multi Wall Nanotube) dans le cas de plusieurs couches.

Les nanotubes de carbone suscitent un intérêt croissant pour diverses applications en
25 nanotechnologie. En effet, en raison de leur structure unique et de leurs dimensions, caractérisées par un fort rapport longueur/diamètre, ils présentent des propriétés mécaniques et électroniques exceptionnelles. En particulier, des études récentes montrent que ces
30 nanostructures développent une très forte résistance à la traction et que leur comportement électrique varie

de semi-conducteur à métallique en fonction de leur structure.

C'est pourquoi, ils peuvent notamment participer à la réalisation de matériaux composites pour leur conférer de nouvelles propriétés mécaniques et électriques.

Des études ont montré que l'on peut élaborer des matériaux composites à base de nanotubes et à matrice polymère, pour les rendre conducteurs ou magnétiques, par exemple, ou à base de nanotubes et à matrice céramique ou métallique pour le renforcement mécanique, par exemple.

Ces applications nécessitent des quantités significatives de nanotubes. Cependant, il reste encore difficile d'accéder à de grandes quantités de nanotubes propres. La raison essentielle réside dans les moyens de production, le plus souvent développés à l'échelle du laboratoire qui permettent, certes, l'obtention de nanotubes, mais avec des cinétiques de croissance et un rendement faibles, et qui engendrent la formation concomitante de sous-produits, tels que du carbone amorphe, et des particules métalliques, ou autres.

De plus, la production de nanotubes alignés, c'est-à-dire non enchevêtrés et de longueur contrôlée s'avère intéressante pour des études de caractérisation détaillées des propriétés des nanotubes, mais aussi pour des applications potentielles telles que les cathodes froides pour écrans plats, le stockage de l'hydrogène, les panneaux solaires et les composites. Dans ce contexte, un enjeu fort est de développer des méthodes de synthèse facilement transposables à

l'échelle continue ou semi-continue et permettant de contrôler la production de nanotubes de carbone en terme de propreté, de rendement, d'alignement et de dimensions.

5 Différents procédés sont utilisés pour produire des nanotubes de carbone mono (SWNT) ou multi-parois (MWNT) : il s'agit, d'une part, des procédés physiques basés sur la sublimation du carbone, et, d'autre part, des procédés chimiques basés sur la décomposition
10 catalytique de molécules contenant du carbone.

Les procédés physiques consistent à sublimer du carbone graphitique en présence ou non de métal. Il s'agit essentiellement des méthodes d'arc électrique, d'ablation laser, ou utilisant un four solaire.

15 Néanmoins, le rendement de production de ces deux procédés est faible, ils sont, en outre, assez coûteux et la production est difficilement contrôlable en terme de longueur et diamètre des nanotubes. De plus, les nanotubes obtenus contiennent le plus souvent
20 une quantité non négligeable de sous-produits, tels que des particules métalliques encapsulées, des fullerènes et beaucoup de carbone amorphe et ils sont enchevêtrés les uns aux autres.

Les procédés chimiques consistent le plus
25 souvent à pyrolyser des sources carbonées sur des catalyseurs métalliques et s'apparentent fortement au procédé de dépôt chimique en phase vapeur (CVD). Ils constituent une voie simple de mise en œuvre, plus facilement contrôlable et moins coûteuse que les
30 procédés physiques. Cependant, un grand nombre de ces procédés chimiques engendrent encore la formation de

sous-produits en quantité variable. Pour palier à cet inconvénient et tirer uniquement partie des propriétés des nanotubes, il est alors nécessaire de procéder à une purification ultérieure du produit obtenu. Les
5 différents traitements de purification entraînent des imperfections au niveau de la surface des nanotubes, modifiant alors certaines de leurs propriétés, ainsi qu'un coût supplémentaire à la production.

Les premiers procédés pyrolytiques utilisées
10 consistaient à pyrolyser des sources carbonées sur des catalyseurs métalliques placés dans une nacelle et préalablement déposés dans un four. Les sources carbonées étaient le plus souvent des hydrocarbures gazeux, tels que de l'acétylène, ou de l'éthylène ou
15 des hydrocarbures liquides très volatils, tels que du benzène véhiculé sous forme de vapeur, et les catalyseurs étaient soit des poudres métalliques, à savoir : le plus souvent du fer, du nickel ou du cobalt, soit des précurseurs organométalliques, à
20 savoir : le plus fréquemment du ferrocène.

Les produits obtenus étaient des nanotubes de carbone multi-parois ou dans certaines conditions mono-parois enchevêtrés, recouverts d'une couche de carbone amorphe et mêlés à différentes formes de sous produits,
25 comme des particules métalliques encapsulées et des filaments de carbone amorphe en quantité significative.

Dans le cas particulier de la pyrolyse d'hydrocarbures gazeux, tels que l'acétylène, le butane, ou le méthane en présence de ferrocène ou de
30 phtalocyanine de fer, les premiers nanotubes alignés ont pu être obtenus [1, 2, 3, 4]. Cependant la

technique de synthèse passe par la vaporisation du ferrocène ou de phtalocyanine de fer solide stocké dans une nacelle située dans un four, ce qui ne permet pas d'obtenir des débits de vapeurs reproductibles et stables. De plus, même sous la forme vapeur, il est difficile de véhiculer ces produits de manière continue avec un débit constant, ce qui n'est pas facilement adaptable pour une production continue ou semi-continue.

Depuis, ce procédé pyrolytique a été modifié en vue de produire des nanotubes propres et alignés. Pour cela, deux voies différentes ont été exploitées : la première utilise des substrats contenant le catalyseur, et la seconde fait appel à des solutions liquides contenant la source carbonée et un précurseur catalytique.

La première voie consiste à préparer des substrats par imprégnation avec un sel du métal choisi ou par organisation d'un réseau d'éléments catalytiques, à le placer dans un réacteur, et à pyrolyser sur ce dernier soit un précurseur carboné solide préalablement vaporisé [⁵N. Grobert et al.], soit un hydrocarbure gazeux, le plus souvent l'acétylène [par exemple : ⁶H.Ago et al., ⁷X.Y. Zhang et al., ⁸Lee et al.], ou soit une solution de xylène et ferrocène [⁹A. Cao et al., ¹⁰B.Q. Wei et al.], ou encore une solution aqueuse de phénol ou d'urée préalablement nébulisée à l'aide d'un nébuliseur à ultrasons [11].

Les nanotubes obtenus par la plupart de ces auteurs sont « propres » et présentent un degré d'alignement élevé, mais leur longueur qui est

inférieure à 60 microns et leur vitesse de croissance restent faibles. De plus, la préparation de substrats est une étape longue et assez contraignante dans l'optique d'une production à grande échelle.

5 La seconde voie consiste à pyrolyser, en l'absence de substrat, des solutions contenant un hydrocarbure liquide et un ou plusieurs précurseurs organométalliques. L'avantage de cette seconde voie est que l'on peut alimenter simultanément le réacteur avec
10 les sources carbonée et catalytique. Dans le cas le plus fréquent de l'utilisation de solutions, les hydrocarbures liquides sont des composés aromatiques, tels que le benzène ou le xylène et les précurseurs organométalliques sont des métallocènes, tels que le
15 ferrocène ou le nickelocène. L'introduction de la solution peut se faire sous forme :

- liquide au travers d'un capillaire d'une seringue d'injection [¹²R Andrews et al.] ;
- de nébulisat (« spray ») à l'aide d'un
20 appareil de laboratoire en Pyrex® constitué d'un capillaire acheminant la solution, capillaire qui est contenu dans une tuyère véhiculant un flux d'Argon utilisé pour générer le « spray » [¹³R. Kamalakaran et al.] ;
- 25 - aérosol à l'aide d'un atomiseur dont le principe de fonctionnement est identique à celui d'un pistolet de projection de peinture [¹⁴M. Mayne et al.,
¹⁵N. Grobert et al.] .

Tous les auteurs cités précédemment [12 - 15]
30 rapportent la formation sur les parois du réacteur de

nanotubes multi-feuillets "propres" et alignés en utilisant des solutions hydrocarbure/métalloène(s).

Par ailleurs, des suspensions colloïdales de nanoparticules métalliques introduites dans un four à l'aide d'une seringue ont permis la synthèse de nanotubes de carbone mono-feuillets non alignés [16].

L'utilisation de solutions [12 - 15] est très intéressante, facile de mise en œuvre et facilement transposable pour une production à plus grande échelle. Pour pouvoir envisager une telle transposition, il est nécessaire de pouvoir injecter les solutions avec une grande souplesse, c'est à dire pouvoir faire varier le débit de liquide dans une large gamme, contrôler le débit de gaz vecteur indépendamment du débit de liquide, pouvoir opérer à pression contrôlée dans l'enceinte de réaction, et aussi pouvoir utiliser des liquides ayant des caractéristiques physiques différentes.

Le système d'injection à l'aide d'une seringue [9, 12] permet à priori d'injecter une large gamme de liquides et aussi de solutions issues de ces liquides. Cependant il s'agit d'un système d'injection en continu qui n'engendre pas la formation d'un liquide finement divisé, ce qui limite la capacité d'évaporation. Ainsi, le liquide étant introduit dans une première zone chauffée sous sa forme liquide, il est impossible d'injecter des quantités suffisamment importantes car elles ne seraient alors pas totalement transformées sous forme vapeur et peuvent à terme entraîner un encrassement de la zone chauffée. Il en résulte ainsi des vitesses de croissance de nanotubes qui restent

encore faibles, par exemple de l'ordre de 25 à 30 $\mu\text{m}/\text{h}$, et qui nécessitent alors une durée de production de 2 heures pour produire des nanotubes de 50 μm de long. De plus, le réservoir de liquide est en communication
5 directe avec le réacteur par l'intermédiaire du capillaire de la seringue, ce qui conduit à un échauffement partiel de la solution entraînant alors une évaporation préférentielle du liquide hydrocarboné par rapport au métallocène, et dans certains cas une
10 décomposition thermique prématurée des réactifs. De plus, cette liaison entre le capillaire de la seringue et le réacteur constitue un handicap lorsque l'on veut pouvoir opérer à pression contrôlée dans l'enceinte de réaction.

15 En ce qui concerne l'injection sous forme aérosol ou « spray » [11, 13, 14, 15], le liquide est acheminé dans le réacteur sous forme de gouttelettes.

Ces gouttelettes nécessitent une énergie moins importante pour être mises sous forme vapeur par
20 rapport au liquide injecté par la seringue. Ainsi, il est possible de faire varier la densité de l'aérosol et donc le débit d'injection dans une plus large gamme. Néanmoins, l'utilisation de systèmes de génération de
25 « spray » [13-15] basés sur le principe de l'atomisation d'un liquide par un flux de gaz important, à l'instar des pistolets à peinture, ne permet pas de générer de forts débits de liquides ni de contrôler indépendamment le débit de gaz porteur et le
30 débit de liquide injecté ou la densité d'aérosol produite.

De plus, ces systèmes disponibles sur le marché ne permettent pas d'utiliser tous types de solutions, en particulier les solutions réalisées avec des liquides volatils. En revanche, les systèmes de
5 génération d'aérosols par ultrasons permettent d'accéder à des débits de liquides plus importants et présentent l'avantage du contrôle indépendant du débit de gaz porteur et du débit de liquide. Cependant, ces systèmes de génération d'aérosols fonctionnent
10 correctement pour des liquides faiblement visqueux, c'est-à-dire dont la viscosité est typiquement inférieur à la viscosité de l'eau, et dans le cas de solutions obtenus à partir de liquides faiblement visqueux ou volatils, le liquide est préférentiellement
15 nébulisé, et le solide reste dans le réservoir de solution au lieu d'être acheminé dans le réacteur avec la même concentration que dans la solution. De plus, pour ces deux types de dispositifs de génération d'aérosols, l'enceinte contenant le liquide n'est pas
20 isolée du réacteur, ce qui rend difficile une production à pression contrôlée.

Il ressort de ce qui précède, qu'il existe un besoin pour un procédé de dépôt, de préparation, de synthèse de nanotubes de carbone qui soit facilement
25 transposable à l'échelle continue ou semi-continue et qui permette de contrôler la production des nanotubes de carbone en termes de propreté c'est-à-dire d'absence de sous-produits, de rendement, d'alignement, et de dimensions.

30 Il existe, en particulier, un besoin pour un procédé de dépôt, de préparation, de synthèse par

pyrolyse, c'est-à-dire selon le phénomène de décomposition catalytique d'hydrocarbures, de nanotubes de carbone qui assure la production rapide et sélective de nanotubes de carbone « propres », c'est-à-dire
5 exempts de sous-produits, et la maîtrise de la disposition, de l'arrangement dans l'espace et des dimensions de ces nanotubes de carbone.

Il existe encore un besoin pour un procédé de préparation de nanotubes de carbone pour un procédé
10 mettant en œuvre la décomposition catalytique d'un hydrocarbure liquide par pyrolyse d'un liquide contenant l'hydrocarbure et éventuellement le précurseur catalytique, qui ne présente pas les inconvénients, limitations, défauts et désavantages des
15 procédés de pyrolyse de l'art antérieur et qui résolve les problèmes rencontrés dans les procédés de l'art antérieur.

Outre les problèmes déjà mentionnés ci-dessus, ces problèmes sont notamment les suivants :

- 20 - l'injection non homogène de la solution dans le réacteur avec une évaporation préférentielle du liquide hydrocarboné et une décomposition prématurée, ou des réactions parasites au sein de la solution ;
- la difficulté d'utiliser des hydrocarbures
25 liquides très volatils ou relativement visqueux ;
- la difficulté d'injecter des solutions ayant des caractéristiques physiques variables et donc présentant des concentrations en précurseurs solides variant dans une large gamme ;

- l'impossibilité d'injecter avec un fort débit, tout en conservant l'homogénéité de concentration de la solution initiale.

Le but de la présente invention est de fournir
5 un procédé et un dispositif de préparation de nanotubes de carbone qui réponde, entre autres, aux besoins indiqués ci-dessus.

Ce but, et d'autres encore, sont atteints,
conformément à l'invention, par un procédé de
10 préparation de nanotubes de carbone, par pyrolyse dans une enceinte de réaction d'un liquide contenant au moins un hydrocarbure liquide précurseur de carbone et, éventuellement, au moins un composé de métal précurseur d'un métal catalyseur, dans lequel ledit liquide sous
15 pression est mis sous la forme de particules liquides finement divisées, telles que des gouttelettes, par un système d'injection périodique, et les particules finement divisées, telles que des gouttelettes, ainsi formées, sont véhiculées par un courant de gaz vecteur
20 et introduites dans l'enceinte de réaction, où sont réalisés le dépôt et la croissance des nanotubes de carbone.

Le procédé selon l'invention est défini
fondamentalement par la mise en œuvre d'un système ou
25 dispositif d'injection spécifique qui est un système d'injection périodique.

Ce système d'injection permet d'injecter toutes
sortes de liquides, aussi bien sous la forme de
solutions que de suspensions et permet, de

préférence, de couvrir une large gamme de débits d'injections.

Avantageusement, le système d'injection est du type injecteur de moteur thermique automobile. De
5 préférence, le système d'injection est du type injecteur de moteur thermique automobile continu ou discontinu, de préférence encore, il est muni d'un clapet du type vanne à aiguille.

Un tel système d'injection n'a jamais été mis
10 en œuvre dans le cadre de la préparation, du dépôt, de la synthèse de nanotubes de carbone.

Ce système d'injection spécifique est utilisé, alimenté selon l'invention, avec un liquide spécifique qui contient au moins un hydrocarbure liquide
15 précurseur du carbone formant des nanotubes que l'on vise à synthétiser et, éventuellement, au moins un composé organométallique ou métallique précurseur d'un métal qui joue le rôle de catalyseur pour la préparation, le dépôt, la synthèse des nanotubes de
20 carbone.

L'utilisation d'un tel injecteur spécifique avec un tel liquide spécifique n'est ni décrite, ni suggérée dans l'art antérieur.

Rien ne pouvait laisser supposer qu'un tel
25 système d'injection, qui est, notamment, spécialement conçu pour des liquides, tels que les carburants pour moteurs thermiques, pourrait convenir à l'atomisation, la nébulisation, d'un liquide aussi spécifique que le liquide défini plus haut, permettant le dépôt de
30 nanotubes de carbone.

Dans le document FR-A-2 707 671, on mentionne, certes, l'utilisation d'un système d'injection de type automobile, pour introduire une solution, contenant essentiellement des précurseurs solides dissous dans un
5 liquide et qui présentent des températures de sublimation très élevées, dans une enceinte de dépôt chimique en phase vapeur, mais les couches préparées sont des couches minces d'oxydes et la synthèse de nanotubes de carbone n'est jamais mentionnée.

10 En outre, le liquide que l'on met sous forme de gouttelettes dans le procédé de ce document est constitué par des solvants très volatils, dans lesquels sont dissous les précurseurs solides.

Le solvant sert uniquement à véhiculer le
15 précurseur solide vers la chambre de CVD et il est éliminé avant que la réaction de dépôt - de l'oxyde - ne se produise sur le substrat. Le solvant ne participe, en aucune manière, à la synthèse des couches préparées, par exemple des couches d'oxyde préparées,
20 et il ne fournit aucun des éléments constituant ces couches, il sert uniquement de véhicule, vecteur, passif.

Dans le procédé de l'invention, l'hydrocarbure liquide est le précurseur du carbone formant les
25 nanotubes, il s'agit donc d'un véritable réactif (et non d'un simple solvant ou véhicule passif) jouant un rôle fondamental, qui intervient de manière prépondérante dans la formation des nanotubes et qui fournit la matière première essentielle pour la
30 synthèse, le dépôt et la croissance des nanotubes de carbone.

L'hydrocarbure liquide, selon le procédé de l'invention, n'est pas éliminé avant l'enceinte de réaction, de dépôt, comme le solvant du FR-A-2 707 671, il pénètre dans celle-ci et c'est sa pyrolyse en présence du catalyseur métallique qui forme les nanotubes de carbone recherchés.

Les caractéristiques du procédé de l'invention, associant un système d'injection spécifique et un liquide particulier mis sous la forme de particules liquides finement divisées, telles que des gouttelettes par ledit système, permettent, entre autres, d'apporter une solution aux problèmes des procédés de l'art antérieur et de répondre aux besoins indiqués plus haut.

Par particules liquides « finement divisées », on entend des particules d'une taille de quelques dixièmes de microns à quelques dizaines de microns. Ces particules ont, de préférence, la forme de gouttelettes, mais d'autres formes peuvent être envisagées.

Ces particules, en particulier ces gouttelettes forment généralement un brouillard ou un jet de gouttelettes.

Le procédé selon l'invention est simple, fiable, reproductible et permet la préparation de nanotubes de carbone, notamment de nanotubes de carbone multi-feuillets, "propres", c'est-à-dire essentiellement exempts de sous produits, alignés, et de longueur contrôlable.

Le procédé selon l'invention peut être mis en œuvre facilement, à grande échelle, pour produire de grandes quantités de nanotubes.

Les nanotubes sont obtenus avec un fort
5 rendement, par exemple de 200 à 1700 %, et la vitesse de croissance des nanotubes est très élevée, ce qui réduit d'autant la durée du procédé qui est très réduite par rapport aux procédés de l'art antérieur.

On entend par rendement en produit carboné, ou
10 en nanotubes si le produit carboné est constitué très majoritairement de nanotubes, la masse de produit obtenu comparée à la masse de catalyseur utilisée lors de la réaction.

Les nanotubes obtenus selon l'invention sont
15 régulièrement disposés, arrangés, dans l'espace, et, généralement, sont alignés les uns par rapport aux autres et sensiblement perpendiculaires à la paroi de l'enceinte de réaction. Lorsqu'ils sont préparés directement dans l'enceinte de réaction, telle qu'un
20 réacteur, ils recouvrent généralement uniformément les parois du réacteur.

Lorsqu'ils sont déposés sur un substrat, leur axe principal est généralement perpendiculaire au plan du substrat.

25 Les nanotubes obtenus, qui sont d'excellente qualité, du point de vue propreté et alignement, peuvent, en outre, avoir des longueurs très importantes, par exemple de un à quelques micromètres (par exemple, 1 à 10 μm) jusqu'à un à quelques
30 millimètres (par exemple, 1 à 10 mm).

Une telle longueur est, en outre, obtenue rapidement dans un temps plus court que celui nécessaire avec les autres procédés.

Comme on l'a indiqué, le procédé selon
5 l'invention résout, entre autres, les problèmes énumérés plus haut.

En particulier, le système d'injection spécifique, de préférence du type injecteur de moteur thermique automobile, de préférence encore continu ou
10 discontinu, mieux encore muni d'un clapet de type vanne à aiguille, mis en œuvre dans le procédé de l'invention, permet l'injection d'une grande variété de solutions, de compositions, de concentrations différentes, réalisées, par exemple, à partir de
15 différents types d'hydrocarbures liquides et une croissance rapide des nanotubes.

La technique d'introduction de liquides, tels que des solutions dans une enceinte de réaction sous la forme de particules liquides finement divisées, par
20 exemple de gouttelettes, à l'aide du système d'injection spécifique, selon l'invention, est contrôlable, fiable, reproductible et beaucoup plus souple que les techniques énumérées plus haut, qui mettent en œuvre une seringue, un « sprayer » ou un
25 nébuliseur à ultrasons. La souplesse de cette technique permet, notamment, l'utilisation de solutions constituées de liquides carbonés volatils et moins toxiques que le benzène, bien que l'utilisation de ces derniers reste toujours possible.

30 En d'autres termes, les avantages essentiels liés au système d'injection, mis en œuvre dans le

procédé de l'invention, par rapport aux systèmes précédents, utilisés pour l'injection, la mise sous forme de gouttelettes de liquides, spécifiquement formulés pour la préparation de nanotubes de carbone, sont notamment les suivants :

- isolation entre la partie « amont » du procédé, par exemple l'enceinte de stockage du liquide, tel qu'une solution et l'évaporateur éventuel et l'enceinte de réaction chauffée ;
- possibilité d'opérer à pression contrôlée dans l'enceinte du réacteur, pression qui peut être inférieure à la pression atmosphérique ;
- possibilité d'utiliser des liquides très volatils ou des liquides moins volatils et/ou plus visqueux ;
- possibilité d'utiliser différents types de solutions à concentrations variables, et même, de manière surprenante, possibilité d'utiliser des suspensions colloïdales de particules métalliques dont la taille des particules est généralement inférieure à 30 microns (voir plus loin) ;
- génération de gouttelettes de volume bien défini ;
- contrôle du débit de liquide dans une large gamme et indépendamment du débit de gaz vecteur ;
- débit de liquide reproductible.

Tous types d'hydrocarbures liquides peuvent être utilisés dans le procédé de l'invention : en effet, grâce au système d'injection spécifique mis en œuvre selon l'invention, de manière surprenante, tout liquide à base de tous types d'hydrocarbures liquides

peut être utilisé, même des liquides qui n'avaient alors jamais été utilisés dans ce but, ni même envisagés pour celui-ci.

Avantageusement, l'hydrocarbure liquide (ou les
5 hydrocarbures liquides, s'il y en a plusieurs) est choisi parmi les hydrocarbures liquides (à la température ordinaire) non aromatiques.

Parmi les hydrocarbures liquides non aromatiques à la température ambiante, on peut citer,
10 par exemple : les alcanes de 5 à 20C, tels que le n-pentane, l'isopentane, l'hexane, l'heptane et l'octane ; les alcènes liquides de 5 à 20C ; les alcynes liquides de 4 à 20C ; et les cycloalcanes de 5 à 15C, tels que le cyclohexane.

15 Ces hydrocarbures liquides non aromatiques et notamment l'hexane, l'heptane, et le cyclohexane sont plus volatils que les hydrocarbures liquides aromatiques, éventuellement substitués, tels que le benzène, le toluène et le xylène et peuvent donc être
20 utilisés, pour la première fois, dans le procédé de préparation de nanotubes de carbone selon l'invention, grâce au système d'injection particulier qui y est mis en œuvre.

Au contraire, les autres systèmes de génération
25 d'aérosols sont moins bien adaptés à l'utilisation de liquides volatils.

De plus, ces liquides n'ont jamais été utilisés auparavant pour la production de nanotubes, dans quelque procédé que ce soit.

30 Les alcanes et cycloalcanes liquides, tels que le cyclohexane, présentent l'avantage d'une toxicité

moindre que le benzène qui est cancérigène et que le toluène et le xylène qui sont neurotoxiques.

Toutefois, les hydrocarbures aromatiques de 6 à 12C, éventuellement substitués, par exemple par au moins un groupe alkyle de 1 à 6 C, tels que le benzène, le toluène et le xylène peuvent aussi être utilisés.

Il est, en outre, important de noter que le liquide peut contenir un seul hydrocarbure ou un mélange de plusieurs de ceux-ci, en toutes proportions.

Le liquide, mis sous forme de particules liquides finement divisées, par exemple gouttelettes, se présente, de préférence, sous la forme d'une solution du(ou des) composé(s) de métal précurseur d'un métal, ledit métal jouant le rôle catalyseur, dans le ou les hydrocarbure(s) liquide(s).

Ledit composé de métal précurseur d'un métal catalyseur encore appelé "précurseur du métal jouant le rôle de catalyseur", lorsqu'il est présent dans la solution, est choisi généralement parmi les composés constitués de carbone, d'hydrogène, éventuellement d'azote et/ou d'oxygène et d'au moins un métal.

Ledit composé de métal précurseur d'un métal catalyseur pourra être ainsi choisi, par exemple, parmi les sels de métaux et les composés organométalliques.

Lesdits sels de métaux peuvent être choisis parmi les sels de métaux dont le contre-ion du métal est constitué par un hétéroatome, tel qu'un halogène.

Lesdits sels de métaux peuvent être choisis parmi les nitrates, les acétates, les acétylacétonates, et les phtalocyanines de métaux, tels que la phtalocyanine de fer et la phtalocyanine de nickel.

Le métal est généralement choisi parmi le fer, le cobalt, le nickel, le ruthénium, le palladium et le platine.

Des composés préférés sont le ferrocène, le nickelocène, le cobaltocène, le ruthénocène, la phtalocyanine de fer et la phtalocyanine de nickel.

Il est bien entendu que la solution peut être constituée soit d'un composé solide organométallique, soit d'un mélange de composés solides, dissous dans l'hydrocarbure liquide ou dans un mélange d'hydrocarbures liquides, la seule condition de réalisation est la solubilité du produit solide dans le liquide envisagé.

La concentration du ou des composé(s) de métal précurseur d'un métal catalyseur dans la solution est généralement de 0,2 à 15 % en masse.

Des résultats, particulièrement avantageux, sont obtenus avec des solutions à 2,5 % en masse de ferrocène, de préférence dans le toluène et/ou le cyclohexane.

Selon une autre forme de réalisation du procédé de l'invention et précisément, grâce au système d'injection spécifique mis en œuvre dans celui-ci, le liquide peut également se présenter sous la forme d'une suspension colloïdale de particules ou, plus exactement, de nanoparticules métalliques dans ledit au moins un hydrocarbure liquide.

De plus, le liquide peut également se présenter sous la forme d'une suspension colloïdale de particules dans laquelle est(sont) dissout(s), en outre, un ou

plusieurs précurseurs de métal tels que ceux cités précédemment.

Le liquide de mise en suspension joue, ici encore, et à l'instar du cas où le liquide est une
5 solution, le rôle de source carbonée. Il est bien entendu que le liquide peut être constitué d'un seul ou bien d'un mélange de deux ou plusieurs des hydrocarbures liquides cités précédemment.

Avantageusement, les nanoparticules sont
10 choisies parmi les nanoparticules de fer, nickel, cobalt, ruthénium, palladium, platine, etc., et de leurs mélanges ou de leurs alliages : à savoir, les alliages de deux ou plus de ces métaux, entre eux, ou avec d'autres métaux.

15 Dans le cas où le liquide se présente sous la forme d'une solution, il peut contenir, en outre, un ou plusieurs composé(s) favorisant la croissance des nanotubes de carbone, tels que le thiophène ou des précurseurs de terres rares (tels que Y, La, Ce, par
20 exemple des nitrates ou des alcoxydes de celles-ci).

Avantageusement, les particules liquides finement divisées, telles que des gouttelettes, ont une dimension, par exemple, un diamètre de quelques dixièmes de micromètres à quelques dizaines de
25 micromètres, de préférence de 0,1 à 20 micromètres.

Le système d'injection fonctionne généralement par impulsions, le nombre d'impulsions est généralement de 0,9 à 1200 par minute.

Et à chaque impulsion est injecté un volume de
30 liquide dont la gamme varie à la fois en fonction de la durée d'ouverture de la vanne aiguille (généralement de

0.5 à 12 ms) et du liquide utilisé, et de la pression appliquée dans le réservoir, ce volume peut être, par exemple, de 2 à 100 microlitres.

5 Eventuellement, les particules liquides finement divisées, telles que les gouttelettes formées par le système d'injection sont, préalablement à leur introduction dans l'enceinte de réaction, évaporées dans un dispositif d'évaporation.

10 Avantageusement, la pyrolyse est réalisée à une température de 600 à 1 100°C, de préférence de 800 à 1 000°C, de préférence encore 800 à 900°C.

15 Avantageusement, la pyrolyse est réalisée pendant une durée de 5 à 60 min, de préférence de 15 à 30 minutes. Cette durée varie évidemment en fonction de la taille du réacteur.

 Avantageusement, la pression dans l'enceinte de réaction est une pression contrôlée, par exemple inférieure à la pression atmosphérique.

20 Les nanotubes de carbone peuvent être préparés directement sur les parois de l'enceinte de réaction qui servent ainsi de support pour leur dépôt et leur croissance. Dans ce cas, le liquide doit contenir un composé de métal, précurseur d'un métal jouant le rôle de catalyseur.

25 Ou bien, on peut prévoir au moins un substrat ~~placé à l'intérieur de l'enceinte de réaction sur lequel est réalisé le dépôt et la croissance des nanotubes.~~

30 Dans une forme de réalisation, le liquide ne contient pas de composé de métal précurseur d'un métal

catalyseur et le substrat est pourvu d'un dépôt de catalyseur.

Dans une autre forme de réalisation, le liquide contient un ou plusieurs composé(s) de métal précurseur
5 d'un métal catalyseur et le substrat est pourvu ou n'est pas pourvu d'un dépôt de catalyseur.

En d'autres termes, si le précurseur du métal jouant le rôle de catalyseur ne se trouve pas dans la solution, c'est à dire que le liquide injecté est
10 uniquement constitué d'hydrocarbure(s), alors le substrat devra contenir un dépôt de catalyseur(s) métallique(s), et si le précurseur du métal jouant le rôle de catalyseur se trouve dans la solution, c'est à dire que le liquide injecté est constitué
15 d'hydrocarbure(s) et de précurseur(s) métallique(s), alors le substrat pourra contenir ou ne pas contenir un dépôt de catalyseur(s) métallique(s).

Selon le procédé de l'invention, et de nouveau, essentiellement grâce au système d'injection spécifique
20 qu'il met en œuvre, le dépôt et la croissance peuvent être réalisés sur tout type de substrat, à la condition que ce substrat résiste à la température de pyrolyse.

Le substrat peut être choisi, par exemple, parmi les substrats en quartz, en silicium, et les
25 substrats en oxydes métalliques, tels que Al_2O_3 , Y_2O_3 , MgO et ZrO_2 .

Le substrat peut aussi être un tissu de fibres de carbone.

Le substrat peut, préalablement au dépôt et à
30 la croissance des nanotubes, être pourvu d'un dépôt de catalyseur, dans ce cas, le liquide injecté peut ne pas

contenir de composé de métal précurseur d'un métal jouant le rôle de catalyseur.

Généralement, ce dépôt de catalyseur comprend un ou plusieurs métaux choisis généralement parmi les
5 métaux de transition, tels que Fe, Ni, Co et d'autres métaux tels que Pd, Ru et Pt.

Le dépôt de catalyseur peut se présenter sous la forme d'une couche mince, mais il peut aussi être déposé de manière discontinue.

10 Lorsque le dépôt est discontinu, il peut être ordonné ou non et se présente sous la forme d'un ensemble d'entités discrètes, par exemple, de gouttes, plots, taches ou points de catalyseur.

Si le dépôt est ordonné, organisé, lesdites
15 entités discrètes, sont disposées généralement dans la forme d'un réseau ou motif, et il est possible de générer ainsi des nanotubes de carbone disposés également en réseau, en motif, par exemple selon un motif dans lequel les nanotubes sont alignés, par
20 exemple selon un motif régulier.

Les motifs de nanotubes que l'on peut obtenir sur des substrats et qui peuvent être testés en émission de champ sont un réseau de lignes ou rangées de nanotubes interconnectées.

25 Le substrat peut également être constitué par une couche de nanotubes de carbone ou plusieurs couches de nanotubes superposées. On crée ainsi, avec le procédé selon l'invention, une structure multicouches de nanotubes.

L'invention concerne, en outre, un dispositif pour la mise en œuvre du procédé, décrit plus haut, comprenant :

- 5 - une enceinte de réaction dans laquelle sont préparés des nanotubes de carbone par pyrolyse d'un liquide contenant au moins un hydrocarbure liquide précurseur de carbone et, éventuellement, au moins un composé de métal précurseur d'un métal catalyseur ;
- 10 - des moyens pour mettre ledit liquide sous pression sous la forme de particules liquides finement divisées, telles que des gouttelettes, pour véhiculer lesdites particules finement divisées, telles que des gouttelettes, par un courant de gaz vecteur et les introduire dans l'enceinte de réaction ;
- 15 dispositif dans lequel lesdits moyens pour mettre ledit liquide sous la forme de particules liquide finement divisées, pour véhiculer celles-ci, et les introduire dans l'enceinte de réaction comprennent un système d'injection périodique muni d'une tête
- 20 d'injection, et une bague de connexion, dans laquelle est prévue une arrivée du courant de gaz vecteur, reliant le système d'injection à l'enceinte de réaction, éventuellement par l'intermédiaire d'un dispositif d'évaporation.
- 25 Avantageusement, la paroi latérale de la bague de connexion comporte au moins un tube d'arrivée de gaz vecteur, ledit tube d'arrivée de gaz vecteur débouchant dans une gorge annulaire entourant la tête d'injection du système d'injection des particules liquides et
- 30 placée en arrière de celle-ci, afin d'entourer sans les perturber les particules liquides finement divisées.

L'invention va maintenant être décrite de manière plus détaillée dans la description qui suit, donnée à titre illustratif et non limitatif, faite en référence aux dessins joints dans lesquels :

5 - la figure 1 est une vue latérale en coupe d'un dispositif pour la mise en œuvre du procédé de l'invention ;

 - la figure 2 est une vue latérale en coupe du système d'injection mis en œuvre dans le procédé de
10 l'invention, muni d'une bague de connexion ;

 - les figure 3A et 3B sont des micrographies réalisées en microscopie électronique à balayage des produits carbonés, tels que collectés après la synthèse, et obtenus à partir d'une solution à 5 % de
15 ferrocène dans le toluène pyrolysée à 850°C (figure 3A) et 900°C (figure 3B) pendant 15 min. ;

 - les figures 4A, 4B, 4C et 4D sont des micrographies réalisées en microscopie électronique à balayage des produits carbonés, tels que collectés
20 après la synthèse et obtenus à partir d'une solution à 2,5 % de ferrocène dans le toluène pyrolysée à 800°C pendant 15 min (figures 4A et 4B), et 850°C (figures 4C et 4D) ;

 - les figures 5A et 5B sont des micrographies
25 réalisées en microscopie électronique à balayage des produits carbonés, tels que collectés après la synthèse, et obtenus à partir d'une solution à 2,5 % de ferrocène dans le toluène, pyrolysée à 850°C pendant 15 min sans évaporateur ;

30 - les figures 6A et 6B sont des micrographies, réalisées en microscopie électronique à balayage, des

produits carbonés, tels que collectés après la synthèse et obtenus à partir d'une solution à 2,5 % de ferrocène dans le toluène pyrolysée à 850°C pendant 30 min, sans évaporateur ;

5 - la figure 7 est une micrographie, réalisée en microscopie électronique à balayage de l'ensemble de l'échantillon obtenu à partir d'une solution à 5 % de ferrocène dans le xylène pyrolysée à 850°C pendant 15 min ;

10 - les figures 8A et 8B sont des micrographies réalisées en microscopie électronique à balayage, respectivement, de l'ensemble de l'échantillon et de la tranche d'un paquet de nanotubes obtenus à partir d'une solution à 5 % de ferrocène dans le cyclohexane, 15 pyrolysée à 850°C pendant 15 min;

 - les figures 9A à 9D sont des micrographies réalisées en microscopie électronique à balayage de nanotubes quasiment exempts de sous-produits et obtenus à partir d'une solution à 2,5 % de ferrocène dans le 20 cyclohexane, pyrolysée à 850°C pendant 15 min ;

 - la figure 10 est une micrographie, réalisée en microscopie électronique à balayage de nanotubes alignés perpendiculairement au substrat en quartz et obtenus à partir d'une solution de ferrocène à 2.5 % 25 dans le toluène pyrolysée à 850°C pendant 15 min;

 - les figures 11A et 11B sont des micrographies, réalisées en microscopie électronique à balayage de nanotubes déposés sur des tissus de fibre de carbone à partir d'une solution de ferrocène dans le 30 toluène pyrolysée à 850°C.

De manière plus détaillée, le procédé selon l'invention peut être mis en œuvre, par exemple, avec un dispositif, tel que celui qui est décrit sur la figure 1.

5 Ce dispositif peut, de manière générale, être divisé en quatre ou cinq parties, selon qu'il comporte ou non un évaporateur.

Le dispositif comprend, tout d'abord, des moyens pour alimenter le système d'injection en
10 liquide.

Sur la figure 1, ces moyens comprennent une enceinte ou réservoir (1), par exemple en acier inoxydable, contenant le liquide (2), qui est relié à l'entrée du système d'injection de l'injecteur par un
15 conduit, par exemple en Téflon® (3). L'ensemble de ces moyens d'alimentation est prévu pour pouvoir être soumis à une pression permettant d'acheminer le liquide jusqu'à l'injecteur.

Cette pression peut, par exemple, résulter de
20 l'introduction dans la partie supérieure de l'enceinte ou réservoir, c'est-à-dire dans la partie (4) située au-dessus du niveau de liquide, d'un gaz sous pression (5), à savoir dont la pression est généralement de 1 à 5 fois la pression atmosphérique. Ce gaz peut être
25 analogue au gaz vecteur mais il ne s'agit pas forcément du même gaz, il doit cependant être inerte, il est donc généralement choisi parmi les gaz inertes tels que Ar, He, N₂,

L'enceinte ou réservoir (1) est prévue pour
30 être stockée à température ambiante ou à toute

température qui n'engendre pas de réactions au sein du liquide, tel qu'une solution.

Le dispositif comprend ensuite des moyens d'injection (6) qui, selon l'invention, comprennent, de
5 préférence, un injecteur du type injecteur de moteur thermique utilisé dans le secteur automobile, des moyens de commande dudit injecteur, constitués généralement par un boîtier de commande contrôlé par un système à microprocesseur et, enfin, une bague de
10 connexion (7) de l'injecteur à un évaporateur (8) ou directement à l'enceinte de réaction ou réacteur (9).

Ladite bague de connexion comprend un circuit de fluide de refroidissement, tel que de l'eau, et une arrivée du gaz vecteur (10).

15 Le gaz vecteur peut être quelconque, mais il est généralement choisi parmi Ar, He, N₂, H₂,... ou leurs mélanges. De préférence, le gaz vecteur est de l'argon ou un mélange d'argon et d'hydrogène.

Le système d'injection fonctionne, de
20 préférence, en mode pulsé, et permet d'injecter à chaque actionnement un ensemble de gouttelettes d'un volume donné.

A titre d'exemple, on peut réaliser de 0.9 à 1200 injections par minute, chaque injection permettant
25 d'injecter une masse de liquide variant avec le temps d'ouverture de la vanne aiguille et le liquide utilisé, et le volume des gouttelettes variant également avec ces mêmes paramètres.

Pour que l'injection soit possible, il faut que
30 la pression au-dessus du niveau de liquide, situé dans le réservoir ou enceinte de stockage (1), soit

supérieure à celle dans l'évaporateur (8) ou le réacteur (9).

Selon l'invention, l'injecteur est composé d'un clapet du type vanne à aiguille qui est piloté en durée et fréquence d'ouverture. A titre d'exemple, la durée
5 d'ouverture est généralement de 0.5 à 12 millisecondes et la fréquence d'ouverture est de 0.016 à 20 Hz.

De plus, la durée d'ouverture permet de contrôler le volume des gouttelettes et la durée totale
10 d'injection est fixée par la fréquence d'injection et le nombre d'impulsions.

A titre d'exemple, la durée totale d'injection est généralement de 5 à 60 minutes.

La mise en œuvre d'un tel système d'injection
15 spécifique présente un grand nombre d'avantages qui ont déjà été énumérés plus haut.

Sur la figure 1, l'ensemble injecteur (6) et bague de connexion (7) est représenté en coupe latérale, le piquage (14) assure une sortie vers un
20 boîtier de commande à microprocesseur (non représenté) et un orifice (10) permet une arrivée de gaz vecteur.

La figure 2 est une vue du dessus agrandie en coupe de l'ensemble injecteur (6) et bague de connexion (7), montrant l'arrivée de gaz vecteur (10), et les
25 alésages (15) permettant la circulation de l'eau de refroidissement. La bague de connexion (7) est reliée en (16) à l'évaporateur.

L'arrivée de gaz vecteur (10), au niveau de la bague de connexion, est conçu de manière à ne pas
30 perturber l'ensemble des gouttelettes émises par l'injecteur (18). Elle est constituée d'une gorge ou

gouttière circulaire ou plutôt annulaire (19) située en arrière de la tête d'injection (18) (sur le dessin, il s'agit de l'encoche sur laquelle débouche le conduit 10).

5 Dans cet ensemble injecteur (6) et bague de connexion (7), la solution ou suspension qui arrive sous pression par la canalisation (17) est mise sous forme finement divisée, par exemple sous la forme de gouttelettes dans l'injecteur (6) et ces gouttelettes
10 sont émises en (18) par la tête d'injection du système d'injection dans l'évaporateur, et acheminées vers le réacteur par le gaz vecteur introduit en (10), puis réparties par la gorge 19, entourant la tête d'injection. Le gaz vecteur entoure ainsi les
15 particules finement divisées sans les perturber.

Le dispositif de la figure 1 peut, éventuellement, comprendre des moyens d'évaporation qui peuvent se présenter, par exemple, sous la forme d'un tube métallique (8) chauffé, placé avant l'enceinte de
20 réaction. Ce système d'évaporation a pour but d'évaporer les gouttelettes émises par l'injecteur.

Ce système d'évaporation est facultatif, en ce sens qu'il n'est pas nécessaire dans toutes les conditions de fonctionnement. En particulier, lorsque
25 les débits de solution injectée sont faibles par rapport à la capacité volumique du réacteur et du débit de gaz vecteur, alors il n'est pas forcément nécessaire d'utiliser l'évaporateur.

Une autre partie du dispositif de la figure 1,
30 pour mettre en œuvre le procédé de l'invention, est située par l'enceinte de réaction qui est munie de

moyens pour la porter à la température de pyrolyse du liquide injecté.

L'enceinte de réaction ou réacteur (9) a généralement une forme tubulaire et est généralement
5 réalisée en un matériau, tel que le quartz, l'alumine, ou tout matériau résistant dans la gamme de températures 600 - 1100°C.

Ces moyens pour porter l'enceinte de réaction à la température de pyrolyse comprennent généralement un
10 four (11), par exemple un four tubulaire ou de section carrée, dans lequel est placée l'enceinte de réaction (9).

Le four (11) est généralement piloté par un programmeur de température.

15 La dernière partie du dispositif de la figure 1 est la partie d'évacuation des gaz et se compose, par exemple, d'un système de refroidissement des gaz (12) issu des réactions qui se sont produites dans l'enceinte de réaction, suivi d'un piège refroidi à la
20 température de la glace (13) et d'un bulleur dans l'acétone.

En variante, le piège (13) peut être remplacé par un système de filtre.

Un protocole opératoire pour la mise en œuvre
25 du procédé selon l'invention, avec le dispositif de la figure 1, peut se dérouler de la manière suivante :

- l'enceinte ou réservoir (1) est remplie par le liquide (la solution, ou la suspension colloïdale) (2), préalablement préparée, telles qu'elles ont été
30 décrites plus haut ;

- le gaz vecteur (5) est introduit dans le dispositif ;

on a vu que le gaz le plus utilisé est l'argon ou un mélange argon/hydrogène ;

5 - le four (11) est ensuite soumis à un programme de montée en température pour atteindre le domaine de température idéale, qui se situe entre 700 et 1 100°C ;

10 - dès que le four (11) a atteint la température voulue, l'injecteur (6) est actionné ;

- le fonctionnement du dispositif peut être arrêté après des durées très courtes, de l'ordre, par exemple, de 15 minutes ou il peut être poursuivi plus longtemps, en fonction de la capacité du réacteur.

15 La durée de fonctionnement, de production, est non seulement conditionné par la capacité du réacteur, mais aussi par le degré de propreté souhaité des nanotubes produits dans le temps, c'est à dire que la qualité des nanotubes peut éventuellement se dégrader
20 après une certaine durée de production.

Les nanotubes alignés et longs produits par le procédé de l'invention peuvent être utilisés dans des domaines très variés tels que le renforcement mécanique de diverses matrices, par exemple polymères,
25 céramiques, ou métalliques.

Ils peuvent aussi rendre des matériaux plus fonctionnels, par exemple conférer des propriétés de conduction ou de magnétisme à certains polymères.

30 Les nanotubes produits par le procédé de l'invention, qui sont alignés perpendiculairement à des substrats peuvent être utilisés en tant que sources

d'émission de champ, par exemple dans des dispositifs à écrans plats. Enfin, un dernier domaine où ces matériaux peuvent trouver une application, est celui des nouvelles technologies de l'énergie, comme par
5 exemple les électrodes pour piles à combustible.

L'invention va maintenant être décrite en référence aux exemples suivants, donnés à titre illustratif et non limitatif.

Dans ces exemples, on prépare des nanotubes de
10 carbone par le procédé de l'invention, en mettant en oeuvre avec l'installation décrite sur la figure 1.

Exemples

15 Exemple 1

Dans cet exemple, on prépare des nanotubes alignés, directement dans le réacteur, à partir de solutions de ferrocène dans le toluène.

20 L'hydrocarbure liquide utilisé est le toluène et le précurseur du métal (Fe) jouant le rôle de catalyseur est le ferrocène.

La dissolution du ferrocène, solide, dans le toluène est effectuée à l'aide d'un bac à ultrasons. La
25 solution résultante est alors versée dans l'enceinte à liquide et une pression de 1 bar d'argon est appliquée afin de pousser le liquide vers l'injecteur.

Exemple 1A

La solution est une solution à 5% en masse de ferrocène.

5 On procède à 2 701 injections de gouttelettes à une fréquence de 180 injections par minute. La durée d'ouverture de la vanne aiguille est de 0,75 milliseconde. La durée de l'expérience est donc de 15 minutes et la masse de solution injectée est de 9
10 grammes soit environ 0,135 gramme de fer jouant le rôle de catalyseur. Le gaz vecteur est de l'argon à raison d'un débit de 1 litre par minute.

Deux températures de pyrolyse sont testées : 850 et 900 °C. Dans les deux cas, un dépôt carboné est
15 obtenu sur les parois du réacteur, et la masse de produit est supérieure à 1 gramme. La masse de produit obtenu augmente avec la température, elle est de 1,141 g à 850°C et de 1,500 g à 900°C. Ce résultat conduit à un rendement en produit carboné par rapport à
20 la masse de catalyseur Fe initiale très élevé. Ainsi, le rendement passe de 744 à 1 009 % lorsque la température passe de 850 à 900°C.

Les observations en microscopie électronique à balayage montrent la présence de nappes de nanotubes
25 alignés à l'image d'un tapis. L'épaisseur de ces nappes, soit la longueur des nanotubes, augmente lorsque la température de pyrolyse augmente, elle est d'environ 150 microns à 850°C et d'environ 400 microns à 900°C. Les observations en microscopie électronique
30 en transmission des nanotubes individuels mettent en évidence la structure multi-feuillets. Dans les

conditions de synthèse énoncées ci dessus, il subsiste au sein du produit carboné une faible proportion de sous-produits sous forme d'agglomérats de particules carbonées.

5 La micrographie de la figure 3A concerne les produits carbonés, tels que collectés après la synthèse, obtenus par pyrolyse à 850°C d'une solution telle que décrite ci-dessus. Elle montre l'ensemble de l'échantillon constitué de plusieurs paquets de
10 nanotubes alignés, ressemblant à des « morceaux de tapis ».

 La micrographie de la figure 3B concerne les produits carbonés, tels que collectés après la synthèse obtenus par pyrolyse à 900°C de la solution décrite
15 ci-dessus, elle montre la tranche d'un paquet de nanotubes alignés avec quelques agglomérats de particules.

Exemple 1B

20

La solution est une solution à 2,5% en masse de ferrocène.

1 - On a procédé à 2 566 injections de gouttelettes à une fréquence de 171 injections par
25 minute. La durée d'ouverture de la vanne aiguille est de 0,75 milliseconde. La durée de l'expérience est donc de 15 minutes et la masse de solution injectée est de 8 grammes soit environ 0,06 gramme de fer jouant le rôle de catalyseur. Le gaz vecteur est de l'argon à raison
30 d'un débit de 1 litre par minute.

Trois températures de pyrolyse sont testées : 800, 850 et 900 °C. Dans les trois cas, un dépôt carboné est obtenu sur les parois du réacteur, et la masse de produit augmente avec la température de pyrolyse (de 272 mg à 1,029 g). Ce résultat conduit à un rendement en produit carboné par rapport à la masse de catalyseur Fe initiale très élevé qui varie entre 353 et 1 615 % lorsque la température passe de 800 à 900°C.

10 Comme dans le cas de l'exemple 1A, les observations en microscopie électronique à balayage montrent la présence de nappes de nanotubes alignés. Il est important de noter la quantité négligeable, voire la quasi-absence de sous-produits, contrairement au cas
15 de l'exemple 1A.

L'épaisseur des nappes, soit la longueur des nanotubes augmente lorsque la température de pyrolyse augmente, elle est d'environ 100 microns à 800°C, 280 microns à 850°C et 400 microns à 900°C. Il s'agit aussi
20 de nanotubes multi-feuillets.

Les micrographies des figures 4A à 4D concernent les produits carbonés, tels que collectés après la synthèse obtenus par pyrolyse d'une solution à 2,5 % de ferrocène dans le toluène.

25 La micrographie de la figure 4A, pour laquelle la synthèse a été réalisée à 800°C, représente la tranche d'un paquet de nanotubes alignés et « propres » avec une quasi-absence de sous-produits.

La micrographie de la figure 4B pour laquelle
30 la synthèse a été réalisée à 800°C représente la

surface d'un paquet de nanotubes alignés, avec l'extrémité des nanotubes pointant vers le haut.

La micrographie de la figure 4C pour laquelle la synthèse a été réalisée à 850°C est une micrographie
5 à fort grossissement de la tranche d'un paquet de nanotubes alignés, confirmant la quasi-absence de sous-produits.

La micrographie de la figure 4D pour laquelle la synthèse a été réalisée à 850°C est une micrographie
10 à fort grossissement de la surface d'un paquet de nanotubes alignés montrant l'extrémité des nanotubes pointant vers le haut et la propreté de surface.

2 - Dans les mêmes conditions que précédemment, une expérience est réalisée en supprimant la partie
15 évaporateur au niveau du dispositif expérimental. La température de pyrolyse est fixée à 850 °C.

La masse de produit obtenu est de 736 mg et le rendement par rapport à la masse initiale de catalyseur augmente en l'absence d'évaporateur (1 127 % comparé à
20 840 % en présence de l'évaporateur).

Les nanotubes obtenus sont toujours alignés à l'image d'un tapis et on peut constater la quasi-absence de sous-produits. L'épaisseur des nappes de nanotubes est environ 380 microns.

25 Les micrographies des figures 5A à 5B, réalisées au microscope électronique à balayage, concernent les produits carbonés, tels que collectés après la synthèse, obtenus par pyrolyse à 850°C d'une solution à 2,5 % de ferrocène dans le toluène, sans
30 mettre en œuvre d'évaporateur.

La micrographie de la figure 5A donne un aspect global de l'échantillon, montrant des paquets de nanotubes alignés, exempts de sous-produits.

La micrographie de la figure 5B montre la surface que l'on peut qualifier de très propre d'un
5 paquet de nanotubes alignés pointant vers le haut.

3 - Avec cette même solution à 2.5% de ferrocène, une expérience a été réalisée en modifiant les paramètres d'injection à savoir 5 132 injections de
10 gouttelettes à une fréquence de 171 injections par minute. La durée d'ouverture de la vanne aiguille est de 0,75 milliseconde. La durée de l'expérience est donc de 30 minutes et la masse de solution injectée est de 16 grammes soit environ 0,12 gramme de fer jouant le
15 rôle de catalyseur. Le gaz vecteur est de l'argon à raison d'un débit de 1 litre par minute. La température de pyrolyse est fixée à 850 °C.

Comme dans le cas des expériences précédentes, le rendement par rapport à la masse initiale de
20 catalyseur reste élevé, à savoir : 1 351 %, et la masse de produit obtenu atteint 1,741 g. L'observation en microscopie électronique à balayage montre des nappes de nanotubes alignés contenant une très forte proportion de nanotubes c'est à dire quasiment exempts
25 de sous-produits. De plus, l'épaisseur des nappes est extrêmement élevée puisqu'elle peut atteindre 1 mm, et le degré d'alignement des nanotubes au sein des nappes est très important.

Les micrographies des figures 6A et 6B
30 concernent les produits carbonés, tels que collectés après la synthèse, obtenus par pyrolyse à 850°C d'une

solution à 2,5 % de ferrocène dans le toluène sans mettre en œuvre d'évaporateur.

La micrographie de la figure 6A donne un aspect global de l'échantillon montrant des paquets de
5 nanotubes alignés, exempts de sous-produits.

La micrographie de la figure 6B montre la tranche d'un paquet de nanotubes alignés que l'on peut qualifier de propre.

10 Exemple 2

Dans cet exemple, on prépare des nanotubes alignés, directement dans le réacteur, à partir de solutions de ferrocène dans le xylène.

15 L'hydrocarbure liquide utilisé est le xylène et le précurseur du métal (Fe) jouant le rôle de catalyseur est le ferrocène. La dissolution du ferrocène, solide, dans le xylène est effectuée à l'aide d'un bac à ultrasons. La solution résultante est
20 alors versée dans l'enceinte à liquide (voir figure 1) et une pression de 1 bar d'argon est appliquée afin de pousser le liquide vers l'injecteur.

Exemple 2A

25

La solution est une solution à 5 % en masse de ferrocène.

On a procédé à 2 701 injections de gouttelettes à une fréquence de 180 injections par minute. La durée
30 d'ouverture de la vanne aiguille est de 0,75 milliseconde. La durée de l'expérience est donc de 15

minutes et la masse de solution injectée est de 10,5 grammes soit environ 0,158 gramme de fer jouant le rôle de catalyseur. Le gaz vecteur est de l'argon à raison d'un débit de 1 litre par minute.

5 La température de pyrolyse est de 850 °C. Un dépôt carboné a été obtenu sur les parois du réacteur, et la masse de produit est de 1,063 gramme. Ce résultat conduit à un rendement en produit carboné par rapport à la masse de catalyseur Fe initiale de 574 %.

10 Les observations en microscopie électronique à balayage montrent la présence de nappes de nanotubes alignés à l'image d'un tapis. L'épaisseur de ces nappes, soit la longueur des nanotubes est d'environ 150 microns. Dans les conditions de synthèse énoncées
15 ci dessus, ils subsiste au sein du produit carboné une faible proportion de sous-produits sous forme d'agglomérats de particules carbonées.

 La micrographie de la figure 7, réalisée au microscope électronique à balayage, montre l'ensemble
20 de l'échantillon obtenu après synthèse, qui se présente sous la forme de paquets de nanotubes alignés.

Exemple 2B

25 La solution est une solution à 2.5% en masse de ferrocène.

 On a procédé à 2 701 injections de gouttelettes à une fréquence de 180 injections par minute. La durée d'ouverture de la vanne aiguille est de 0,75
30 milliseconde. La durée de l'expérience est donc de 15 minutes et la masse de solution injectée est de 11,2

grammes soit environ 0,084 gramme de fer jouant le rôle de catalyseur. Le gaz vecteur est de l'argon à raison d'un débit de 1 litre par minute.

La température de pyrolyse est de 850 °C. La
5 masse de dépôt carboné obtenu sur les parois du réacteur est 1,096 gramme. Ce résultat conduit à un rendement en produit carboné par rapport à la masse de catalyseur Fe initiale de 1 205 %.

L'épaisseur des nappes de nanotubes observées
10 en microscopie électronique à balayage est d'environ 200 microns. Dans ce cas, ils subsiste encore au sein du produit carboné une faible proportion de sous-produits qui est plus faible que dans le cas des conditions de synthèse mentionnées dans l'exemple 2A .

15

Exemple 3

Dans cet exemple, on prépare des nanotubes alignés, directement dans le réacteur, à partir de
20 solutions de ferrocène dans le cyclohexane.

L'hydrocarbure liquide utilisé était le cyclohexane et le précurseur du métal (Fe) jouant le rôle de catalyseur était le ferrocène. La dissolution du ferrocène, solide, dans le cyclohexane est effectuée
25 à l'aide d'un bac à ultrasons. La solution résultante est alors versée dans l'enceinte à liquide (voir la figure 1) et une pression de 1 bar d'argon est appliquée afin de pousser le liquide vers l'injecteur.

30

Exemple 3A

La solution est une solution à 5% en masse de ferrocène.

5 On a procédé à 2 701 injections de gouttelettes à une fréquence de 180 injections par minute. La durée d'ouverture de la vanne aiguille est de 0,75 milliseconde. La durée de l'expérience est donc de 15 minutes et la masse de solution injectée est de 9,1
10 grammes soit environ 0,137 gramme de fer jouant le rôle de catalyseur. Le gaz vecteur est de l'argon à raison d'un débit de 1 litre par minute.

La température de pyrolyse est de 850 °C. La masse de dépôt carboné obtenu sur les parois du
15 réacteur est 691 mg. Ce résultat conduit à un rendement en produit carboné par rapport à la masse de catalyseur Fe initiale de 406 %.

Les observations en microscopie électronique à balayage montrent la présence de nappes de nanotubes
20 alignés à l'image d'un tapis. L'épaisseur de ces nappes, soit la longueur des nanotubes est d'environ 200 microns. Dans les conditions de synthèse énoncées ci dessus, ils subsiste au sein du produit carboné une faible proportion de sous-produits sous forme
25 d'agglomérats de particules carbonées répartis sur la surface ou sur les tranches des nappes de nanotubes.

La micrographie de la figure 8A, réalisée en microscopie électronique à balayage, montre l'ensemble de l'échantillon, qui se présente sous la forme de
30 paquets de nanotubes alignés.

La micrographie de la figure 8B montre la tranche d'un paquet de nanotubes alignés contenant une faible quantité de sous-produits sous la forme d'agglomérats de particules.

5

Exemple 3B

La solution est une solution à 2,5% en masse de ferrocène.

10 On a procédé à 2 701 injections de gouttelettes à une fréquence de 180 injections par minute. La durée d'ouverture de la vanne aiguille est de 0,75 milliseconde. La durée de l'expérience est donc de 15 minutes et la masse de solution injectée est de 8,6
15 grammes soit environ 0,064 gramme de fer jouant le rôle de catalyseur. Le gaz vecteur est de l'argon à raison d'un débit de 1 litre par minute.

La température de pyrolyse est de 850 °C. La masse de dépôt carboné obtenu sur les parois du réacteur est de 1,168 gramme. Ce résultat conduit à un
20 rendement en produit carboné par rapport à la masse de catalyseur Fe initiale de 1 710%.

Les nappes de nanotubes observées en microscopie électronique à balayage sont extrêmement
25 "propres" c'est à dire quasiment exemptes de sous-produits, et leur épaisseur peut atteindre 950 microns.

Les micrographies des figures 9A à 9D, réalisées en microscopie électronique à balayage montrent respectivement : l'ensemble de l'échantillon
30 qui se présente sous la forme de paquets de nanotubes alignés, très propres (figures 9A et 9B), la tranche

d'un paquet de nanotubes alignés, quasiment exempte de sous-produits (figure 9C) et, enfin, le degré d'alignement élevé des nanotubes au sein de la tranche d'un paquet de nanotubes (figure 9D).

5

Conclusion

Au vu des différents essais réalisés dans les exemples 1 à 3, il semble que quel que soit
10 l'hydrocarbure utilisé, les solutions contenant 2,5 % de ferrocène permettent la production de nanotubes les plus propres, et bien alignés.

De plus, la longueur peut être contrôlée en particulier par la durée et la température de pyrolyse
15 et par la nature de l'hydrocarbure liquide utilisé. Ainsi, la pyrolyse de solutions de toluène à 2.5 % en ferrocène pendant 30 min ainsi que la pyrolyse de solutions de cyclohexane à 2,5 % de ferrocène pendant 15 min. permet la production de nanotubes très longs
20 (de l'ordre du millimètre) et extrêmement propres.

Exemple 4

Dans cet exemple, on prépare des nanotubes sur
25 des substrats à partir de solutions de ferrocène dans le toluène.

L'hydrocarbure liquide utilisé est le toluène et le précurseur du métal (Fe) jouant le rôle de catalyseur est le ferrocène à raison de 2,5 % dans la
30 solution. La dissolution du ferrocène, solide, dans le toluène est effectuée à l'aide d'un bac à ultrasons. La

solution résultante est alors versée dans l'enceinte à liquide (voir figure 1) et une pression de 1 bar d'argon est appliquée afin de pousser le liquide vers l'injecteur.

5

Exemple 4A

Croissance sur des substrats de quartz et de silicium.

10 Les substrats en quartz ou silicium ont une section carrée d'environ 1 x 1 cm. Ils sont préalablement placés dans le réacteur de pyrolyse.

On procède à 2.566 injections de gouttelettes à une fréquence de 171 injections par minute. La durée
15 d'ouverture de la vanne aiguille est de 0,75 milliseconde. La durée de l'expérience est donc de 15 minutes et la masse de solution injectée était de 8 grammes soit environ 0,06 gramme de fer jouant le rôle de catalyseur. Le gaz vecteur est de l'argon à raison
20 d'un débit de 1 litre par minute.

La température de pyrolyse est de 850 °C. Un dépôt carboné est obtenu à la fois sur les parois du réacteur et sur le substrat de quartz ou de silicium. A l'œil nu, ce dépôt paraît relativement homogène.

25 Les observations en microscopie électronique à balayage montrent que le dépôt carboné est constitué de nanotubes alignés perpendiculairement au substrat de quartz ou de silicium. Le degré d'alignement est élevé et les nanotubes sont quasiment exempts de sous
30 produits. L'épaisseur de la nappe de nanotubes déposée sur les substrats est d'environ 370 microns.

La micrographie de la figure 10, réalisée en microscopie électronique à balayage, montre les nanotubes alignés perpendiculairement à la surface d'un substrat de quartz.

5

Exemple 4B

Croissance sur des tissus de fibres de carbone.

Le tissu de fibres de carbone à section carrée
10 d'environ 1 x 1 cm est préalablement placé dans le réacteur de pyrolyse.

Les paramètres d'injection et de pyrolyse sont identiques à ceux mentionnés dans l'exemple 4A. Un dépôt carboné est obtenu à la fois sur les parois du
15 réacteur et à la surface du tissu carboné. A l'œil nu, ce dépôt paraît relativement homogène.

Les observations en microscopie électronique à balayage montrent la formation de "nodules" à la fois à la surface des fibres, mais également dans les espaces
20 inter fibres. Ces "nodules" sont composés de nanotubes enchevêtrés et de quelques particules.

Les micrographies des figures 11A et 11B, réalisées en microscopie électronique à balayage, montre des nanotubes enchevêtrés déposés à la surface
25 des fibres ou dans les espaces inter-fibres.

Conclusion

Il ressort de l'exemple 4 qu'il est donc
30 possible de faire croître des nanotubes alignés et "propres" sur des substrats de quartz ou de silicium.

Il est également possible de faire croître, sans aucune imprégnation préalable de catalyseur métallique, des nanotubes sur des tissus de fibres de carbone et en particulier sur les fibres. Ce résultat
5 est prometteur en vue de l'élaboration de composites carbone/carbone dont l'interface au niveau des fibres ou l'espace inter-fibres serait renforcé par des nanotubes de carbone.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] C.N.R. Rao, R. Sen, B. C. Satishkumar, A Govindaraj, Chem. Comm, 1998.
- 5
- [2] B. C. Satishkumar, A Govindaraj, C.N.R. Rao, Chem. Phys. Lett. 307, 158-162, 1999.
- [3] S. Huang, L. Dai, A. W. H. Mau, J. Phys. Chem.B, 103, 4222-4227, 1999.
- 10
- [4] L. Dai, S. Huang, brevet WO0063115.
- [5] N. Grobert et al, Appl. Phys. A, Materials Science and Processing, 2000.
- 15
- [6] H. Ago et al, Appl. Phys. Lett., vol 77 N°1, 2000.
- [7] X.Y. Zhang et al, Materials Science and engineering, A 308, 9-12, 2001.
- 20
- [8] C.J. Lee et al, Chem. Phys. Lett, 341, 245-249, 2001.
- [9] A. Cao et al, Applied Surface Science, 181, 234-238, 2001.
- 25
- [10] B. Q. Wei et al, Carbon, 40, 47-51, 2002.

- [11] D. Narducci, L. Toselli, P. Milani,
Electrochemical Society Proceedings, volume 98-23,
1999.
- 5 [12] R. Andrews et al, Chem Phys Lett, 303, 467-474,
1999.
- [13] R. Kamalakaran et al, Appl. Phys. Lett., vol 77
n° 21, 2000.
- 10 [14] M. Mayne, N.Grobert, M. Terrones, R. Kamalakaran,
M. Ruhle, H.W. Kroto, D.R.M Walton, "Pyrolytic
production of aligned carbon nanotubes from
homogeneously dispersed benzene-based aerosols"
15 Chem. Phys. Lett. 338, 101. 2001.
- [15] N. Grobert, M. Mayne, M. Terrones, J. Sloan, R.E.
Dunin-Borkowski, R. Kamalakaran, T. Seeger, H.
Terrones, M. Ruhle, D.R.M. Walton, H.W. Kroto,
20 J.L. Hutchison, Chemical Communications 5, 471,
2001.
- [16] H. Ago, S. Ohshima, K. Uchida, M. Yumura, J. Phys.
Chem. B., vol 105, N°43, 2001.

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation de nanotubes de carbone, par pyrolyse dans une enceinte de réaction
5 d'un liquide contenant au moins un hydrocarbure liquide précurseur de carbone et, éventuellement, au moins un composé de métal précurseur d'un métal catalyseur, dans lequel ledit liquide sous pression, est mis sous la forme de particules liquides finement divisées, telles
10 que des gouttelettes, par un système d'injection périodique et les particules finement divisées, telles que des gouttelettes, ainsi formées, sont véhiculées par un courant de gaz vecteur et introduites dans l'enceinte de réaction, où sont réalisés le dépôt et la
15 croissance des nanotubes de carbone.

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel ledit système d'injection est du type injecteur de moteur thermique automobile, de préférence continu ou discontinu.

20 3. Procédé selon la revendication 2, dans lequel le système d'injection est muni d'un clapet du type vanne à aiguille.

4. Procédé selon la revendication 1, dans lequel les nanotubes sont régulièrement disposés,
25 arrangés, dans l'espace et sont généralement alignés les uns par rapport aux autres et sensiblement perpendiculaires à la paroi de l'enceinte de réaction.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel les nanotubes ont une
30 longueur de quelques micromètres, par exemple de 1 à

10 μm jusqu'à quelques millimètres par exemple, de 1 à
10 mm.

6. Procédé selon la revendication 1, dans
lequel ledit hydrocarbure liquide est choisi parmi les
5 hydrocarbures liquides non aromatiques.

7. Procédé selon la revendication 6, dans
lequel ledit hydrocarbure liquide est choisi parmi les
alcanes de 5 à 20C, tels que le n-pentane,
l'isopentane, l'hexane, l'heptane et l'octane ; les
10 alcènes liquides de 5 à 20C ; les alcynes liquides de 4
à 20C ; et les cycloalcanes de 5 à 15C, tels que le
cyclohexane.

8. Procédé selon l'une quelconque des
revendications 1 à 5, dans lequel ledit hydrocarbure
15 liquide est choisi parmi les hydrocarbures aromatiques
de 6 à 12 C, éventuellement substitués, tels que le
benzène, le toluène et le xylène.

9. Procédé selon l'une quelconque des
revendications 1 à 8, dans lequel ledit liquide se
20 présente sous la forme d'une solution du(des)
composé(s) de métal précurseur d'un métal catalyseur,
dans le ou les hydrocarbure(s) liquide(s).

10. Procédé selon la revendication 9, dans
lequel ledit composé de métal précurseur d'un métal
25 catalyseur est choisi parmi les composés constitués de
carbone, d'hydrogène, éventuellement d'azote, et/ou
d'oxygène et d'au moins un métal.

11. Procédé selon l'une quelconque des
revendications 1 à 10, dans lequel ledit composé de
30 métal précurseur d'un métal catalyseur est choisi parmi

les sels de métaux et les composés organométalliques, tels que les métallocènes.

12. Procédé selon la revendication 11, dans lequel lesdits sels de métaux sont choisis parmi les
5 sels de métaux dont le contre-ion du métal est constitué par un hétéroatome tel qu'un halogénure.

13. Procédé selon la revendication 11, dans lequel lesdits sels de métaux sont choisis parmi les nitrates, les acétates, les acétylacétonates et les
10 phtalocyanines de métaux, tels que la phtalocyanine de fer et la phtalocyanine de nickel.

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 10 à 13, dans lequel ledit métal est choisi parmi le fer, le cobalt, le nickel, le
15 ruthénium, le palladium, et le platine.

15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 11 et 14, dans lequel ledit composé organométallique est choisi parmi le ferrocène, le nickelocène, le cobaltocène et le ruthénocène.

16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 10 à 15, dans lequel la solution contient, en outre, un ou plusieurs composé(s) favorisant la croissance des nanotubes de carbone, tels que le thiophène ou des précurseurs, par exemple des
20 nitrates ou des alcoxydes, de terres rares, telles que l'yttrium, le lanthane et le cérium.

17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 10 à 16, dans lequel la concentration du composé de métal précurseur d'un métal catalyseur dans
30 la solution est généralement de 0,2 à 15 % en masse.

18. Procédé selon l'une quelconque des revendications 10 à 17, dans lequel la solution est une solution à 2,5 % en masse de ferrocène, de préférence dans le toluène et/ou le cyclohexane.

5 19. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans lequel ledit liquide se présente sous la forme d'une suspension colloïdale de nanoparticules métalliques dans ledit au moins un hydrocarbure liquide.

10 20. Procédé selon la revendication 19, dans lequel lesdites nanoparticules métalliques sont choisies parmi les nanoparticules de fer, nickel, cobalt, ruthénium, palladium, platine et de leurs mélanges ou de leurs alliages.

15 21. Procédé selon l'une quelconque des revendications 19 et 20, dans lequel un ou plusieurs composé(s) de métal précurseur d'un métal catalyseur, tels que décrits dans l'une quelconque des revendications 9 à 15 est(sont), en outre, dissout(s)
20 dans ladite suspension colloïdale.

22. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 21, dans lequel lesdites particules liquides finement divisées, telles que des gouttelettes ont une dimension, par exemple un diamètre, de quelques
25 dixièmes de micromètres à quelques dizaines de micromètres, de préférence de 0,1 à 20 micromètres.

23. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 22, dans lequel ledit système d'injection périodique fonctionne par impulsions.

24. Procédé selon la revendication 23, dans lequel le nombre d'impulsions est de 0,96 à 1200 par minute.

25. Procédé selon l'une quelconque des
5 revendications 23 et 24, dans lequel le volume de liquide injecté à chaque impulsion est de 2 à 100 microlitres.

26. Procédé selon l'une quelconque des
10 revendications 1 à 25, dans lequel les particules liquides finement divisées, telles que des gouttelettes, formées par le système d'injection sont, préalablement à leur introduction dans l'enceinte de réaction, évaporées dans un dispositif d'évaporation.

27. Procédé selon l'une quelconque des
15 revendications 1 à 26, dans lequel la pyrolyse est réalisée à une température de 600 à 1 100°C, de préférence de 800 à 1 000°C, de préférence encore de 800 à 900°C.

28. Procédé selon l'une quelconque des
20 revendications 1 à 27, dans lequel la pyrolyse est réalisée pendant une durée de 5 à 60 min, de préférence de 15 à 30 minutes.

29. Procédé selon l'une quelconque des
25 revendications 1 à 28, dans lequel la pression dans l'enceinte de réaction est une pression contrôlée, par exemple inférieure à la pression atmosphérique.

30. Procédé selon l'une quelconque des
30 revendications 1 à 29, dans lequel le liquide contient un composé de métal précurseur d'un métal catalyseur et le dépôt et la croissance des nanotubes sont réalisés directement sur les parois de l'enceinte de réaction.

31. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 29, dans lequel le dépôt et la croissance des nanotubes sont réalisés sur un substrat placé à l'intérieur de l'enceinte de réaction.

5 32. Procédé selon la revendication 31, dans lequel le liquide ne contient pas de composé de métal précurseur d'un métal catalyseur et le substrat est pourvu d'un dépôt de catalyseur.

10 33. Procédé selon la revendication 31, dans lequel le liquide contient un ou plusieurs composé(s) de métal précurseur d'un métal catalyseur et le substrat est pourvu ou n'est pas pourvu d'un dépôt de catalyseur.

15 34. Procédé selon la revendication 31, dans lequel le substrat est choisi parmi les substrats en quartz, les substrats en silicium, et les substrats en oxydes métalliques, tels que Al_2O_3 , Y_2O_3 , MgO et ZrO_2 .

35. Procédé selon la, revendication 31, dans lequel le substrat est un tissu de fibres de carbone.

20 36. Procédé selon la revendication 32 ou 33, dans lequel le dépôt de catalyseur comprend un ou plusieurs métaux choisis parmi les métaux de transition, tels que Fe, Ni, et Co, et d'autres métaux tels que Pd, Ru et Pt.

25 37. Procédé selon l'une quelconque des revendications 32, 33 et 36, dans lequel le dépôt de catalyseur se présente sous la forme d'une couche mince.

30 38. Procédé selon l'une quelconque des revendications 32, 33 et 36, dans lequel le catalyseur est déposé de manière discontinue.

39. Procédé selon la revendication 38, dans lequel le dépôt de catalyseur se présente sous la forme d'un ensemble d'entités discrètes, par exemple de gouttes, plots, taches ou points de catalyseur.

5 40. Procédé selon la revendication 39, dans lequel le dépôt est ordonné et lesdites entités discrètes sont disposées sous la forme d'un réseau ou motif, par exemple un réseau de lignes ou rangées interconnectées.

10 41. Procédé selon la revendication 31, dans lequel le substrat est constitué par une couche de nanotubes ou plusieurs couches de nanotubes superposées.

15 42. Dispositif pour la mise en œuvre du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 41, comprenant :

- une enceinte de réaction dans laquelle sont préparés des nanotubes de carbone par pyrolyse d'un liquide contenant au moins un hydrocarbure liquide précurseur de carbone et, éventuellement, au moins un composé de métal précurseur d'un métal catalyseur ;
- 20 - des moyens pour mettre ledit liquide sous pression sous la forme de particules liquides finement divisées, telles que des gouttelettes, pour véhiculer lesdites particules finement divisées, telles que des gouttelettes, par un courant de gaz vecteur et les introduire dans l'enceinte de réaction ;
- 25 - dispositif dans lequel lesdits moyens pour mettre ledit liquide sous la forme de particules liquide finement divisées pour véhiculer celles-ci et les
- 30 introduire dans l'enceinte de réaction comprenant un

5 système d'injection périodique muni d'une tête d'injection, et une bague de connexion, dans laquelle est prévue l'arrivée de gaz vecteur, reliant le système d'injection à l'enceinte de réaction, éventuellement par l'intermédiaire d'un dispositif d'évaporation.

10 43. Dispositif selon la revendication 42, dans lequel la paroi latérale de bague de connexion comporte au moins un tube d'arrivée de gaz vecteur, ledit tube d'arrivée de gaz vecteur débouchant dans une gorge annulaire entourant la tête d'injection du système d'injection des particules liquides, et est placée en arrière de celle-ci, afin d'entourer sans les perturber les particules liquides finement divisées.

1 / 8

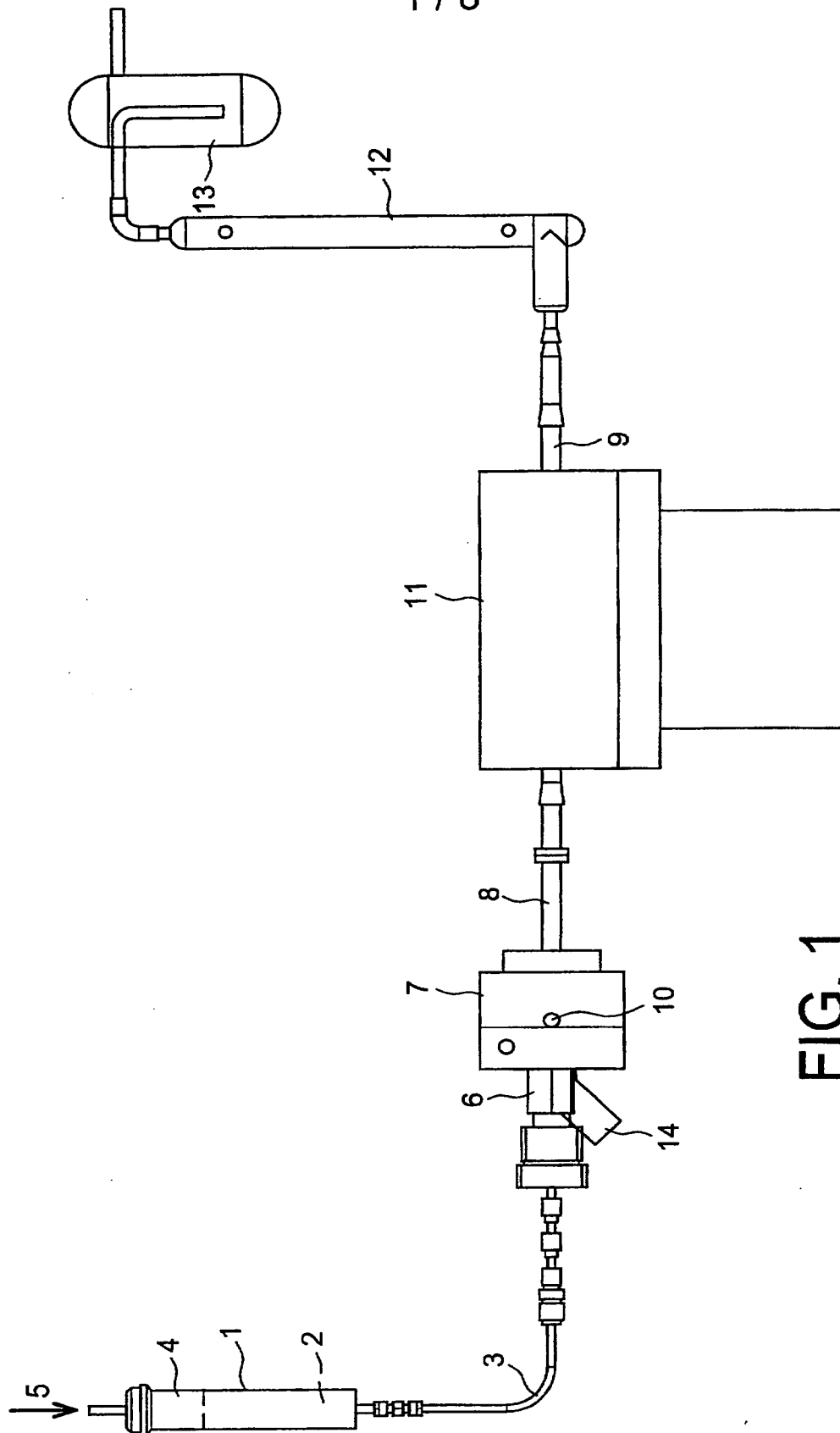


FIG. 1

2 / 8

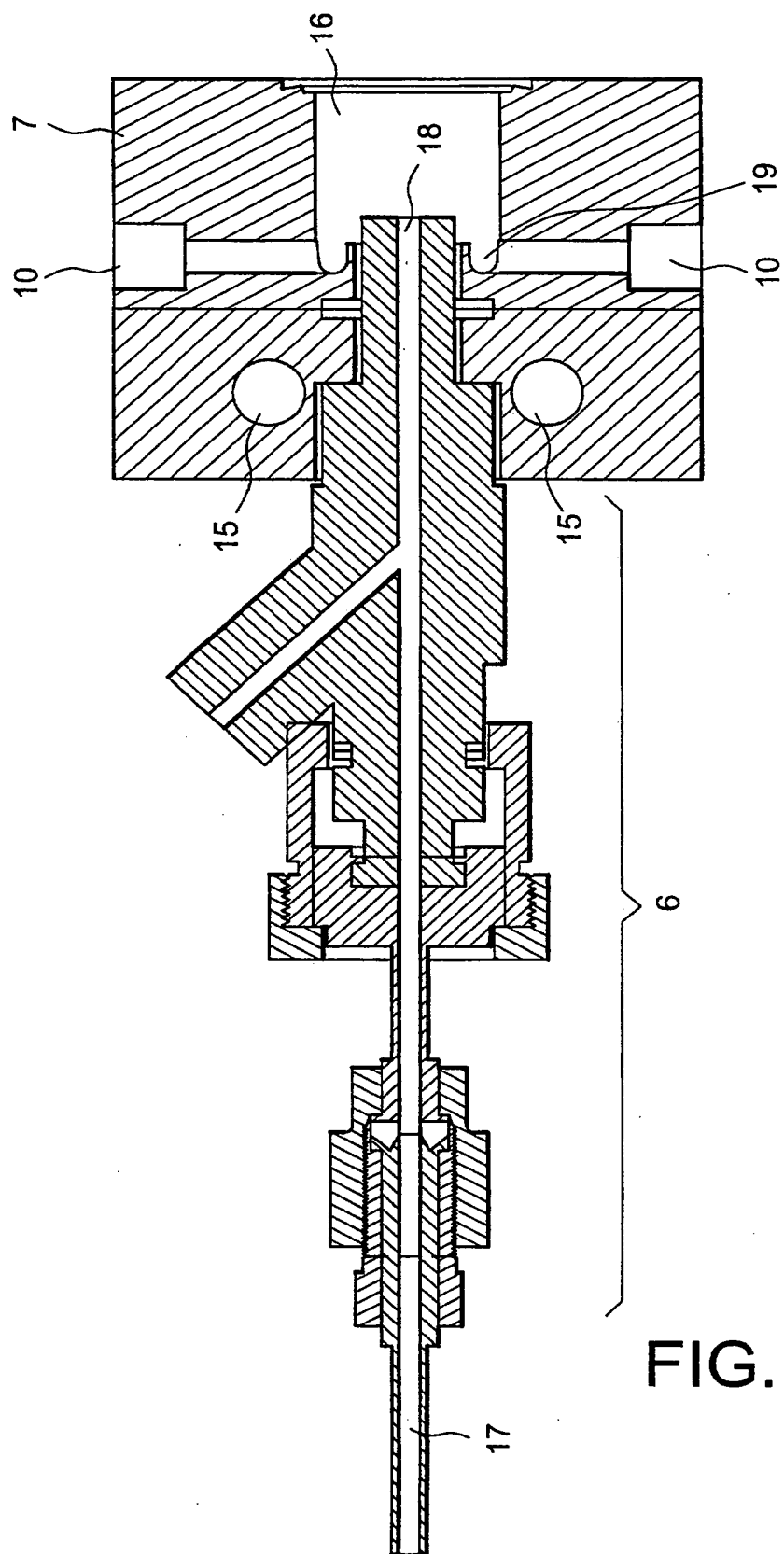


FIG. 2

3 / 8

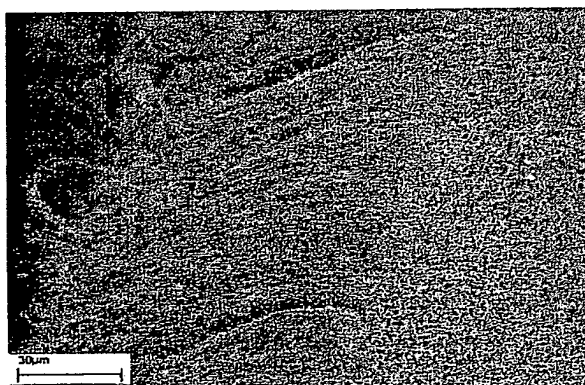
FIG. 3A



FIG. 3B



FIG. 4A



4 / 8

FIG. 4B

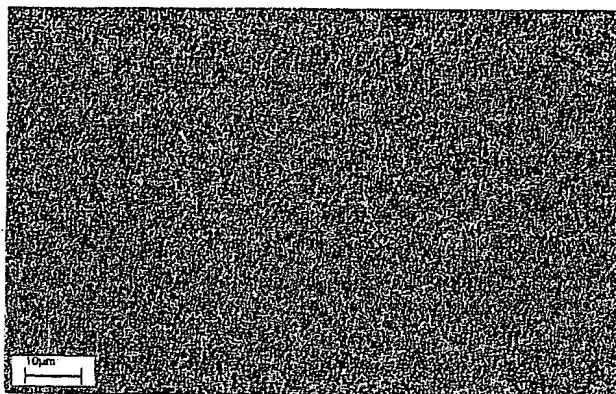


FIG. 4C

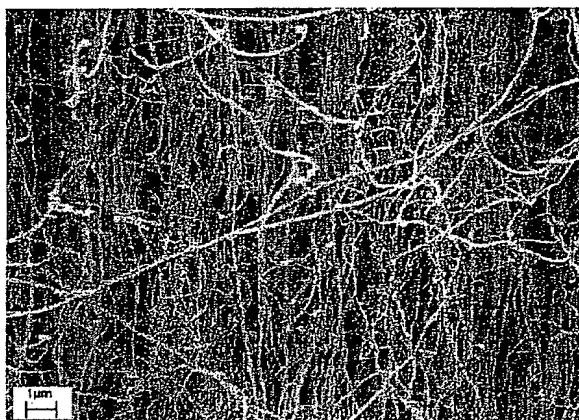
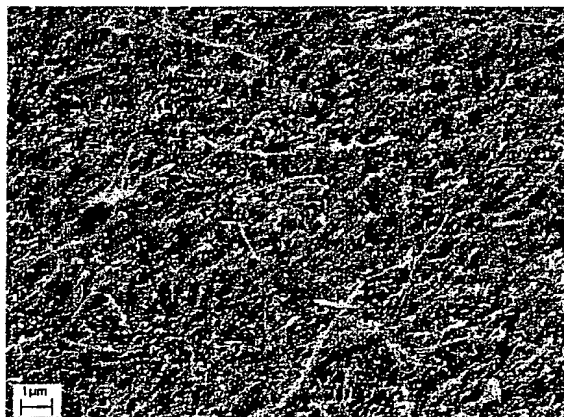


FIG. 4D



5 / 8

FIG. 6A



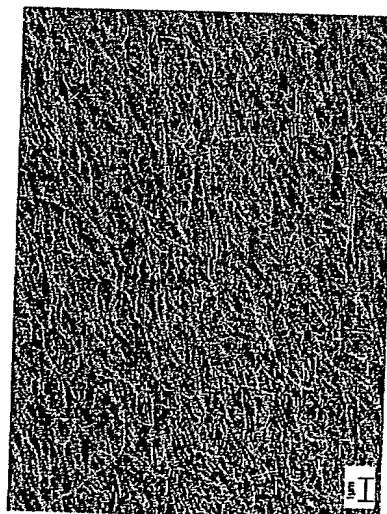
FIG. 6B



FIG. 5A



FIG. 5B



6 / 8

FIG. 7

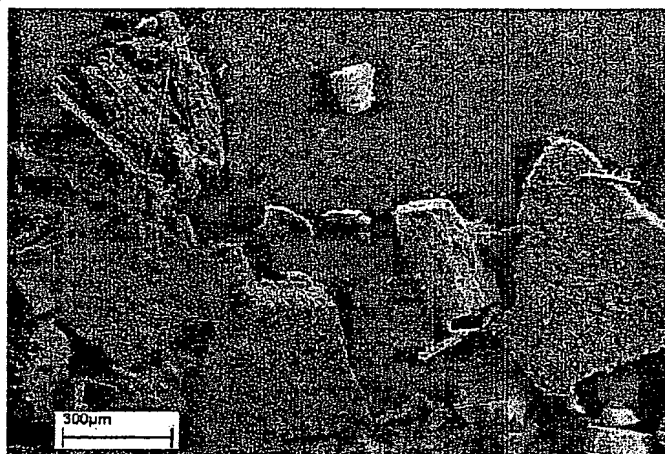
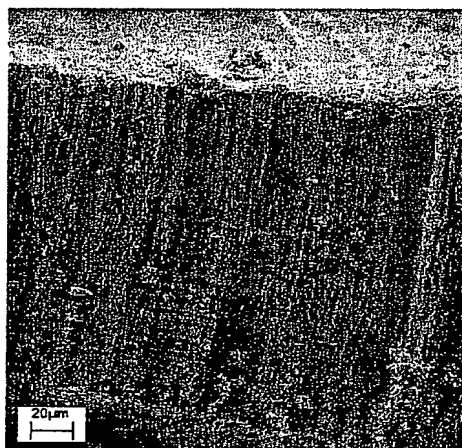


FIG. 8A



FIG. 8B



7 / 8

FIG. 9B

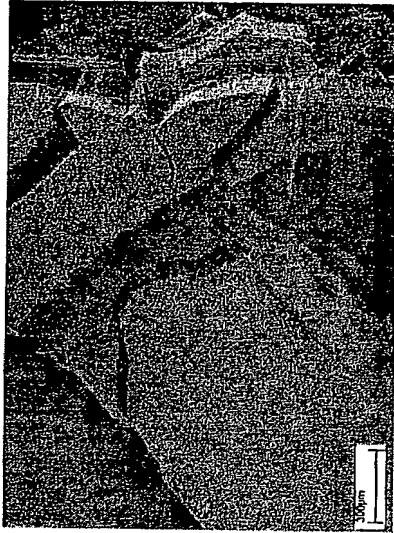


FIG. 9D

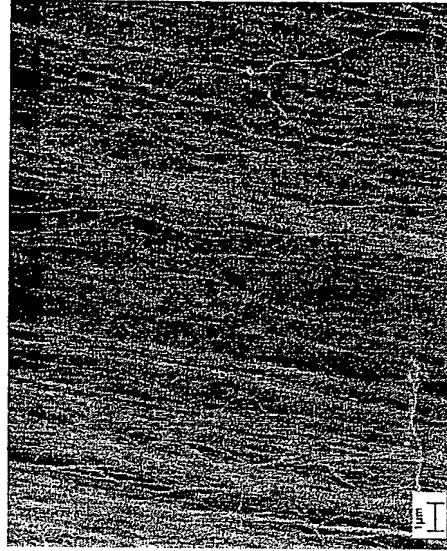
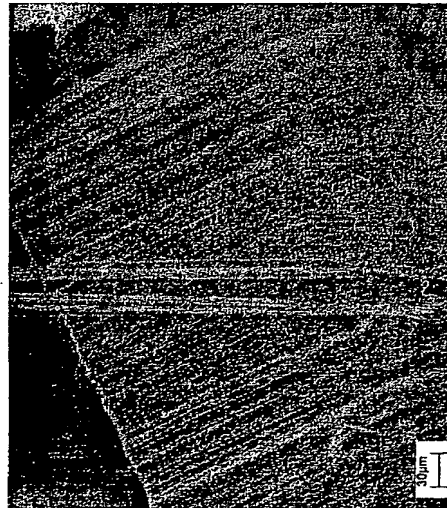


FIG. 9A



FIG. 9C



8 / 8

FIG. 10

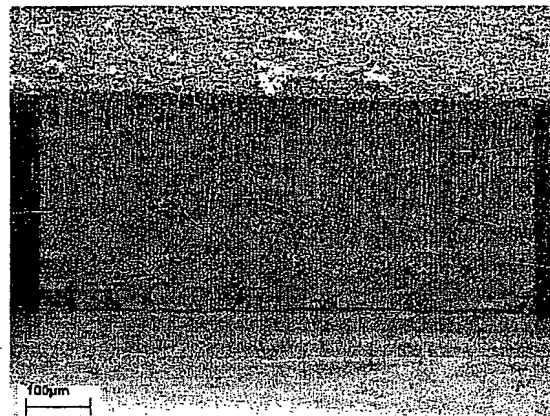


FIG. 11A

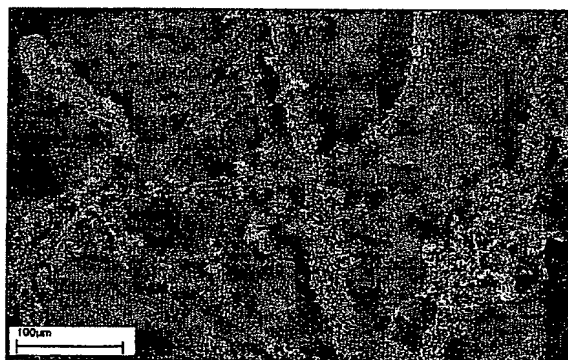


FIG. 11B





RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 620943
FR 0207785

INDUSTRIELLE

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS

Revendication(s) concernée(s)

Classement attribué à l'invention par l'INPI

Catégorie

Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes

A	<p>SINGH CHARANJEET ET AL: "Production of aligned carbon nanotubes by the CVD injection method"</p> <p>PROCEEDINGS OF THE TSUKUBA SYMPOSIUM ON CARBON NANOTUBE IN COM (CNT10);TSUKUBA, JAPAN OCT 3-5 2001, vol. 323, no. 1-4, 3 octobre 2001 (2001-10-03), pages 339-340, XP002232173</p> <p>Phys B Condens Matter;Physica B: Condensed Matter October 2002</p> <p>* le document en entier *</p>	<p>1,8,9, 11,14, 27,28, 30,31,42</p>	<p>C01B31/02</p> <p>D01F9/127</p> <p>D01F9/133</p>
A	<p>CAO A ET AL: "An effective way to lower catalyst content in well-aligned carbon nanotube films"</p> <p>CARBON, vol. 39, no. 1, janvier 2001 (2001-01), pages 152-155, XP004319836</p> <p>ISSN: 0008-6223</p> <p>* le document en entier *</p>	<p>1,8,9, 11,14, 15,27, 28,31, 33,34,42</p>	<div>DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)</div>
A	<p>NARDUCCI D ET AL: "MODELING OF AERSOL-ASSISTED CHEMICAL VAPOR CO-DEPOSITION OF NIO AND CARBON NANOTUBES"</p> <p>JOURNAL DE PHYSIQUE IV, EDITIONS DE PHYSIQUE. LES ULIS CEDEX, FR, vol. 9, no. 8, septembre 1999 (1999-09), pages 741-747, XP008012969</p> <p>ISSN: 1155-4339</p> <p>* le document en entier *</p>	<p>1,8,14, 31,32, 34,36, 37,42</p>	<p>C01B</p>

Date d'achèvement de la recherche

1 avril 2003

Examineur

Rigondaud, B

CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS

X : particulièrement pertinent à lui seul

Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie

A : arrière-plan technologique

O : divulgation non-écrite

P : document intercalaire

T : théorie ou principe à la base de l'invention

E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.

D : cité dans la demande

L : cité pour d'autres raisons

& : membre de la même famille, document correspondant

2

PPO FORM 1503 12.98 (P04C14)



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 620943
FR 0207785

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
D,A	ANDREWS R ET AL: "Continuous production of aligned carbon nanotubes: a step closer to commercial realization" CHEMICAL PHYSICS LETTERS, 16 APRIL 1999, ELSEVIER, NETHERLANDS, vol. 303, no. 5-6, pages 467-474, XP002232174 ISSN: 0009-2614 * le document en entier *	1,8,9, 11,14, 15,17, 18,27, 28,30, 31,42	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.7)
D,A	AGO H ET AL: "Gas-phase synthesis of single-wall carbon nanotubes from colloidal solution of metal nanoparticles" JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY. B, MATERIALS, SURFACES, INTERFACES AND BIOPHYSICAL, WASHINGTON, DC, US, vol. 105, no. 43, 1 novembre 2001 (2001-11-01), pages 10453-10456, XP002229514 ISSN: 1089-5647 * le document en entier *	1,8,16, 19,20, 27,42	
D,A	MAYNE M ET AL: "Pyrolytic production of aligned carbon nanotubes from homogeneously dispersed benzene-based aerosols" CHEMICAL PHYSICS LETTERS, NORTH-HOLLAND, AMSTERDAM, NL, vol. 338, 20 avril 2001 (2001-04-20), pages 101-107, XP002229515 ISSN: 0009-2614 * le document en entier *	1,8,9, 11,14, 15,17, 18,27, 28,30,42	
-/--			
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
1 avril 2003		Rigondaud, B	
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>			

2

EPO FORM 1503 12/98 (P04C14)



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 620943
FR 0207785

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 200273 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E36, AN 2002-679265 XP002232175 & KR 2002 025 101 A (NANOTECH CO LTD), 3 avril 2002 (2002-04-03) * abrégé *	1, 42	
D, A	FR 2 707 671 A (CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE) 20 janvier 1995 (1995-01-20)		
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int. CL.7)
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
1 avril 2003		Rigondaud, B	
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>			

2

EPO FORM 1503 12.98 (P04C14)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0207785 FA 620943**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 01-04-2003
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
KR 2002025101 A	03-04-2002	AUCUN	
FR 2707671 A	20-01-1995	FR 2707671 A1	20-01-1995
		DE 69428710 D1	22-11-2001
		DE 69428710 T2	20-06-2002
		EP 0730671 A1	11-09-1996
		WO 9502711 A1	26-01-1995
		US 5945162 A	31-08-1999

EPO FORM P0485

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)